

TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING NITRATE NITROGEN

5. W 1366-01

Patent number: JP9070589
Publication date: 1997-03-18
Inventor: MAEDA SHINJI; IKEDA MITSUAKI; ISHII TORU;
MITSUI KIICHIRO
Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Classification:
- international: C02F1/70; B01J23/44; B01J23/46; B01J23/46;
B01J23/50; B01J23/52; B01J23/755; B01J23/89;
C02F1/58
- european:
Application number: JP19960164721 19960625
Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9070589

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a treating method of waste water containing nitrate nitrogen, and more particularly, to reduce nitrate nitrogen in waste water into ammonia nitrogen.

SOLUTION: When waste water containing nitrate nitrogen is to be treated, a solid catalyst is used to reduce the nitrate nitrogen in the waste water and to change the nitrate nitrogen into ammonia nitrogen under conditions of 120-370 deg.C of the waste water, under pressure to maintain the waste water as a liquid phase, substantially no oxygen supplied and in the presence of a reducing material by 0.4-4.0 times amt. as the amt. of the reducing material necessary to reduce the nitrate nitrogen into the ammonia nitrogen.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-70589

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/70	Z A B		C 0 2 F 1/70	Z A B Z
B 0 1 J 23/44			B 0 1 J 23/44	M
23/46			23/46	M
	3 1 1			3 1 1 M
23/50			23/50	M
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-164721

(22) 出願日 平成8年(1996)6月25日

(31) 優先権主張番号 特願平7-162474

(32) 優先日 平7(1995)6月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 前田 信二

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 池田 光明

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 石井 徹

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硝酸態窒素含有廃水の処理方法

(57) 【要約】

【目的】本発明は、硝酸態窒素を含有する廃水を処理する方法であり、詳しくは該廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元処理する方法に関するものである。

【構成】本発明は、硝酸態窒素を含有する廃水を処理するに際して、固体触媒を用いて、該廃水が120～370℃の温度かつ該廃水が液相を保持する圧力下で、実質的に酸素非供給下に、該廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元するのに必要な還元物質の量の0.4～4.0倍量の還元物質を該廃水中に存在させ、該廃水中の硝酸態窒素を還元しアンモニア態窒素にすることを特徴とする硝酸態窒素含有廃水の処理方法である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸態窒素を含有する廃水処理するに際して、固体触媒を用いて、該廃水が120～370℃の温度かつ該廃水が液相を保持する圧力下で、実質的に酸素非供給下に、該廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元するに必要な還元物質の量の0.4～4.0倍量の還元物質を該廃水中に存在させ、該廃水中の硝酸態窒素を還元しアンモニア態窒素にすることを特徴とする硝酸態窒素含有廃水の処理方法。

【請求項2】 該固体触媒が、鉄、チタン、ジルコニウム、炭素、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、セリウムおよびタングステンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の金属および/またはその化合物を含有するものである請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 該固体触媒が、触媒A成分として鉄、チタンおよびジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物または活性炭と、触媒B成分として銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、セリウムおよびタングステンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の金属および/またはその化合物を含有するものである請求項1または2記載の処理方法。

【請求項4】 該還元物質がメタノールである請求項1記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、廃水中に含まれる硝酸態窒素をアンモニア態窒素に湿式還元処理する方法に関する。より詳しくは、本発明は、火力発電設備、原子力発電設備、化学プラント、金属工業設備、金属鉱業設備等で生じる産業廃水等に含まれる硝酸態窒素を、固体触媒の存在下、アンモニア態窒素に湿式還元する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】海域、湖沼、河川等において、富栄養化によって赤潮の発生、かび臭の発生することが問題となっており、これは、該水域に流入する生活雑廃水、窒素肥料を含んだ農業排水や該水域に排出される工業廃水等に含有される硝酸態窒素が原因のひとつとされている。したがって、廃水を海域、湖沼、河川等へ排出する前に、硝酸態窒素を廃水から削減することが重要な課題となっている。

【0003】硝酸態窒素の除去技術としては、現在、生物処理法や、イオン交換法、電気透析法、電気化学的方法等の物理化学的方法が実用化または検討されている。生物処理法は、例えば嫌気性処理を行って硝酸態窒素を窒素ガスとする方法であるが、高濃度の廃水は希釈する必要があったり、処理時間を長くとる必要があったりするために、必然的に装置規模が大きくなるという問題点

2

がある。また、pHが高すぎる廃水または低すぎる廃水、生物毒となる物質が存在する廃水、有機物濃度が高い廃水等は生物処理には困難であり、あえて処理する場合には操作性が煩雑になるという問題点もある。イオン交換法では、イオン交換樹脂を頻繁に再生する必要があることが多い。他に、電気透析法、電気化学的方法等が検討されているが、いずれも処理コストが高くつき、また硝酸態窒素を根本的に処理することにはならない。

【0004】その他の硝酸態窒素の処理方法としては硝酸態窒素含有水に水素ガスを導入し、パラジウム、ロジウムからなる触媒を用いて亜硝酸態窒素および/または硝酸態窒素を選択的に窒素ガスに転換する方法である

(特開平2-111495号)。この方法は低濃度の硝酸態窒素を除去するには適するが、高濃度の硝酸態窒素を含有する場合には処理効率は不十分である。また、この方法には、触媒担体としてはγ-アルミナやシリカ等が使用されているが、γ-アルミナやシリカを担体とした触媒は耐久性が不十分なものであり、長期の運転中に触媒強度が低下し、触媒が崩壊することにより触媒層での圧力損失が上昇したり、触媒活性が低下したりするという問題点もある。

【0005】また、高濃度の硝酸アンモニウムを含む廃水の処理方法として、触媒の存在下での湿式熱分解および/または湿式酸化による方法が提案されている(特公平6-45025号、特開平4-59094号等)。これらの方法は、ルテニウム、ロジウム、白金等の化合物を担持した触媒の存在下、湿式酸化処理する方法であり該廃水を湿式酸化処理することにより硝酸態窒素およびアンモニア態窒素を窒素ガスに転換し、両者を廃水から除去するものである。しかしながら、これらの技術では廃水中の硝酸態窒素およびアンモニア態窒素、とりわけ硝酸態窒素の処理は十分には達成できなかった。

【0006】本発明の課題は、上記のような通常の技術では、十分に処理することが困難な硝酸態窒素含有廃水中を硝酸態窒素を高効率で除去する廃水の新規な処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決する手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、硝酸態窒素を含有する廃水を処理するにあたり、アルコール等を用い、硝酸態窒素をアンモニア態窒素に湿式還元処理することで、該廃水中の硝酸態窒素を高効率で処理でき、なおかつ処理コスト的にも優れる新規な廃水の処理方法を見出した。本方法によれば硝酸態窒素の大部分はアンモニア態窒素にまで還元され、これにより、硝酸態窒素全量を直接窒素ガスに転換することに比べ、硝酸態窒素を効率的に廃水中から除去することができる。さらに詳しくは、本発明の処理をすることにより、廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に変換することで、処理の手段が豊富になり高次の処理効率を得ることができる。例えば、変換後の

アンモニア態窒素の処理手段は、ストリッピング法または湿式酸化法により効率的に処理することができ、二段の工程を要するとしても硝酸態窒素を直接窒素ガスに転換するよりも効率的に処理を行なうことができる。さらに当該処理用触媒として、触媒活性に優れ、なおかつ耐久性にも優れた触媒も同時に見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下のとおりに特定されるものである。

【0008】(1) 硝酸態窒素を含有する廃水を処理するに際して、固体触媒を用いて、該廃水が120～370℃の温度かつ該廃水が液相を保持する圧力下で、実質的に酸素非供給下に、該廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元するに必要な還元物質の量の0.4～4.0倍量の還元物質を該廃水中に存在させ、該廃水中の硝酸態窒素を還元しアンモニア態窒素にすることを特徴とする硝酸態窒素含有廃水の処理方法である。

【0009】(2) 該固体触媒が、鉄、チタン、ジルコニウム、炭素、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、セリウムおよびタングステンよりなる群から選ばれ、少なくとも1種の元素の金属および/またはその化合物を含有するものである上記1記載の処理方法である。

【0010】(3) 該固体触媒が、触媒A成分として鉄、チタンおよびジルコニウムよりなる群から選ばれ、少なくとも1種の元素の化合物または活性炭と、触媒B成分として銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、セリウムおよびタングステンよりなる群から選ばれ、少なくとも1種の元素の金属および/またはその化合物を含有するものである上記1または2記載の処理方法である。

【0011】(4) 該還元物質がメタノールである上記1記載の処理方法である。

【0012】

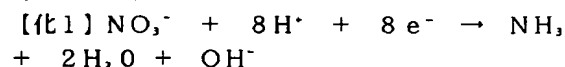
【発明の実施の形態】本発明は、硝酸態窒素を含有する廃水を処理するに際して、固体触媒を用いて、該廃水が120～370℃の温度かつ該廃水が液相を保持する圧力下で、実質的に酸素非供給下に、該廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元するに必要な還元物質の量の0.4～4.0倍量の還元物質を該廃水中に存在させ、該廃水中の硝酸態窒素を還元しアンモニア態窒素にすることを特徴とする硝酸態窒素含有廃水の処理方法である。

【0013】本発明に係る硝酸態窒素（以下、「NO₃-N」と表示する場合もある）とは、広く硝酸イオンを構成する窒素原子を意味し、硝酸イオンまたは亜硝酸イオンを構成する窒素原子を意味する。したがって、本発明の硝酸態窒素含有廃水とは、硝酸イオンおよび/または亜硝酸イオンを含む廃水を意味する。また、アンモニ

ア態窒素（以下、「NH₄-N」と表示する場合もある）とは、分子状のアンモニア（NH₃）およびアンモニウムイオン（NH₄⁺）を構成する窒素原子を総称するものである。

【0014】硝酸態窒素のアンモニア態窒素への還元は、次の半反応式で表わされる。

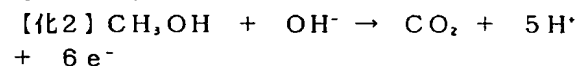
【0015】



すなわち、硝酸態窒素1モルすなわち14.000mgは、8モルの電子によってアンモニア態窒素にまで還元される。

【0016】一方、例えばメタノールによる還元反応に関する半反応式は、次のように表わされる。

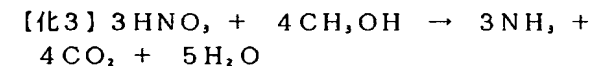
【0017】



すなわち、メタノール1モルすなわち32.000mgは、6モルの電子を提供することができる。

【0018】したがって、例えば硝酸態窒素1モル/リットルすなわち14g/リットルをアンモニア態窒素にまで還元するには、還元物質としてメタノールを用いるならば、4/3モル/廃水1リットルすなわち42.7g/廃水1リットルが必要である。

【0019】



以下、上記に示すような該廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元するに必要な還元物質の量関係を規定比1と表記する。

【0020】本発明において対象となる廃水は、上記硝酸態窒素を含有している廃水であれば特に限定されない。廃水中の硝酸態窒素の濃度については、廃水中に硝酸態窒素が含まれれば特に限定はされないが、好ましくは硝酸態窒素として50～50.000mg/リットル、さらに好ましくは100～20.000mg/リットル、最も好ましくは200～10.000mg/リットルである。50mg/リットル未満の場合は、処理コストの面で本発明の優位性が得られない一方で、他の方法でも十分廃水を処理することができるため、本発明の方法による必要がない。50.000mg/リットルを超える場合は、装置の配管等で塩が析出し、系内の閉塞を起こすことがあり好ましくない。

【0021】また、廃水中には、硝酸態窒素のほか、通常、廃水中に含まれる成分が存在していてもよく、例えば、COD成分を含有するものであってもよい。

【0022】本発明において廃水のpHは特に限定されるものではないが、装置材質上の制約等から通常2～13であり、3～12であることが好ましく、4～11であることがより好ましい。なお、硝酸態窒素が湿式還元

されアンモニアが生成するため、処理中の液のpHは徐々に上昇していくが、処理の前後を通じて液のpHは上記の範囲内にあることが好ましい。

【0023】本発明に係る還元物質は、湿式還元処理において硝酸態窒素を還元する能力を有する物質であり、好ましくは該処理後に二次公害的な物質を生じないものであれば特に制限はない。還元物質の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等々のアルコール類；ギ酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸等の有機酸類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルデヒド類；グルコース、フルクトース、マルトース、スクロース等の糖類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；チオ硫酸ナトリウム、硫化ナトリウム等の無機硫黄化合物類、ヒドラジン、アミド類、アミン類、アミノ酸類などの窒素化合物；フェノール類などを挙げることができる。これらのうち、取扱性、経済性、後処理のしやすさなどからして、好ましくは、炭素数1～5の低級アルコール類、炭素数1～5の低級アルデヒド類および糖類、特にメタノールが好適に用いられる。該還元物質は単独で用いてもよいが、複数種の物質を用いてもよく、他のプラント等から排出される廃水中の有機COD成分であってもよい。また、廃水が元来有機COD成分を含む場合は、該有機COD成分を該還元物質として、そのまま利用することもできる。

【0024】該還元物質の添加方法としては、例えば、廃水タンク中の廃水に直接投入し、混合する方法をとることもできるが、還元剤を廃水昇圧用定量ポンプの吐出部から反応塔までの位置で定量ポンプを用い、系内に供給する方法をとることもできる。また、還元物質を過剰量添加した場合には、本発明に係る還元処理を行なった後、蒸留等により還元物質を回収し、再利用することができる。

【0025】本発明に係る還元物質は、廃水中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元する反応に関して規定比0.4～4.0であり、好ましくは0.5～3.0、より好ましくは1.0～2.0、さらに好ましくは1.1～1.5である。0.4未満では、硝酸態窒素がほとんど処理されず残留することになる。4.0を超える場合は、還元物質が未処理のまま大量に残留するが硝酸態窒素の処理効率率はあまり上がらず、薬剤コストや残留した還元物質の処理コストが増大するだけである。なお、規定比1.0未満では還元物質が不足となるが、廃水中の硝酸態窒素の処理目標値がある場合に、その値を達成するために必要な量の硝酸態窒素を処理すれば十分であり、この場合は、規定比0.4～1.0でも許容される。

【0026】本発明に係る廃水の供給量は、触媒に対しての液空間速度で0.5～20hr⁻¹であることが好ましく、1～10hr⁻¹がより好ましい。液空間速度が0.5hr⁻¹未満では処理コストが増大し、好ましくな

い。液空間速度が20hr⁻¹を越える場合は処理水中に硝酸態窒素が無視できない濃度で残留することが多く好ましくない。

【0027】本発明に係る固体触媒は、触媒成分として鉄、チタン、ジルコニウム、炭素、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、セリウムおよびタングステンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の金属および/またはその化合物を含有するものである。

【0028】好ましくは、該固体触媒が、触媒A成分として鉄、チタンおよびジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物または活性炭と、触媒B成分として銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、セリウムおよびタングステンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の金属および/またはその化合物を含有するものである。この場合、該触媒A成分を80～99.95%および該触媒B成分を0.05～20%含有するものである。触媒A成分の含有量は、80～99.95%であることが、触媒の耐久性および経済性の面から好ましい。

【0029】触媒B成分の含有量は、0.05～20重量%であることが効果的であるが、0.1～12重量%であることが好ましく、0.2～2重量%であることがより好ましい。触媒B成分の含有量が0.05重量%未満の場合は、触媒活性が不十分であり、10重量%を超える場合は、コストに見合った触媒性能が得られない。

【0030】触媒A成分としては、鉄とチタンおよび/またはジルコニウムとの酸化物もしくは活性炭が好ましい。触媒A成分として、鉄とチタンおよび/またはジルコニウムとの酸化物を用いる場合は、鉄の酸化物の含有量は、A成分を100%とした場合、鉄の酸化物の含有量が10～98重量%、チタンおよび/またはジルコニウムの酸化物の含有量が2～90重量%であることが好ましく、鉄の酸化物の含有量が80～95重量%、チタンおよび/またはジルコニウムの酸化物の含有量が5～20重量%であることがより好ましい。鉄の酸化物の含有量が98重量%を超える場合、あるいはチタンおよび/またはジルコニウムの酸化物が2重量%未満である場合は、触媒の耐久性が不十分である。一方、鉄の酸化物の含有量が10重量%未満である場合、あるいはチタンおよび/またはジルコニウムの酸化物が90重量%を超える場合には、触媒の耐久性が不十分となるからである。

【0031】触媒B成分としては、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の金属および/またはその化合物である。これらの成分は触媒活性の面から好ましい。特にパラジウム、白金およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属

を用いた場合は、高い活性をもちながら比較的安価な触媒を得ることができ、最も好ましい。

【0032】本発明に係る固体触媒の形状としては、粒状、ペレット状、ハニカム状、繊維状、破碎状等種々のものを採用することができる。粒状の触媒としては、平均粒径が好ましくは1.0～10.0mm、より好ましくは2.0～7.0mmである。平均粒径が1.0mm未満であると圧力損失が増大する恐れがあるため、好ましくない。平均粒径が10.0mmよりも大きい場合には十分な幾何学的表面積をとることができず、接触効率が低下して十分な処理能力が得られなくなる恐れがあるため、好ましくない。ペレット状の触媒としては、平均粒径が好ましくは1.0～10.0mm、より好ましくは3.0～8.0mmで、長さは好ましくは2.0～15.0mm、より好ましくは3.0～10.0mmである。平均径が1.0mm未満および/または長さが2.0mm未満であると圧力損失が増大する恐れがあるため、好ましくない。平均径が10.0mmよりも大きい場合、および/または長さが15mmよりも大きい場合には十分な幾何学的表面積をとることができず、接触効率が低下して十分な処理能力が得られなくなるため好ましくない。ハニカム状触媒の形状としては、貫通孔の相当直径が2～20mm、セル肉厚が0.1～3mmおよび開孔率が50～90%の範囲が好ましく、貫通孔の相当直径が2.5～15mm、セル肉厚が0.5～3mmおよび開孔率が50～90%の範囲内にあることがより好ましい。貫通孔の相当直径が2mm未満である場合には圧力損失が大きくなり、好ましくない。貫通孔の相当直径が20mmを越える場合には圧力損失が小さくなるが、接触率が低下して触媒活性が低くなる恐れがあるため、好ましくない。セル肉厚が0.1mm以下の場合には圧力損失が小さくなり、触媒を軽量化できるという利点があるが、触媒の機械的強度が低下する恐れがあるため、好ましくない。セル肉厚が3mmを越える場合には機械的強度は十分であるが、触媒の有効接触面積が触媒量に対して小さくなってしまい、触媒量に応じた活性を期待することができず、好ましくない。開孔率についても上記と同様な理由から50～90%が好ましい。

【0033】本発明に係る固体触媒のBET法比表面積は、触媒成分として活性炭以外のもののみを用いる場合は、好ましくは5～200m²/g、より好ましくは10～100m²/gである。5m²/g未満の場合には硝酸態窒素および還元剤と触媒との接触効率が低下し、触媒活性が低下する。触媒成分として活性炭を用いる場合は、好ましくは100～5,000m²/g、より好ましくは500～2,000m²/gである。100m²/g未満の場合には硝酸態窒素および還元剤と触媒との接触効率が低下し、触媒活性が低下する。

【0034】本発明に係る固体触媒は、種々の触媒調製方法により作成することができ、特に限定されるもので

はないが、触媒B成分の溶液を触媒A成分からなるペレットに含浸することや、触媒B成分の溶液を触媒A成分からなる粉体と混練することによっても得ることができる。触媒A成分のペレットは、各成分を共沈することにより得た粉体を成型することや、各成分を混練し、成型すること等により得ることができる。

【0035】本発明に係る廃水処理時の温度は、120～370℃であり、好ましくは150～300℃である。廃水処理時の温度が120℃未満の場合は、処理効率が不十分であり、370℃を越える場合は、水の臨界温度を超えることになり、液相を保つことができない。廃水処理時の温度が300℃を越える場合は、処理装置が高価になるため好ましくない。

【0036】本発明に係る廃水処理時の圧力については、本発明に係る処理温度において廃水が液相を保持できる圧力であれば特に限定されるものではない。

【0037】本発明に係る還元処理は、実質的に酸素非供給下にておこなわれるが、場合によっては若干の酸素含有ガスを供給してもよく、例えば、処理後のガス中に0.1vol%未満の酸素を含有する量の酸素含有ガスを供給しても処理を行なうことができる。処理後のガス中に酸素が0.1vol%以上存在する場合には、酸素が還元物質を酸化・消費し、硝酸態窒素の還元効率が低下するため好ましくない。酸素含有ガスとしては、酸素を含有するガスであれば特に限定されないが、空気、低酸素濃度の工場排ガス、不活性ガス等を例示することができる。

【0038】本発明において使用する反応塔は、単管式または多管式のいずれの形式であってもよく、特に限定されるものではない。また、本発明に係る装置には系内圧力の安定化および廃水の脈流防止のため、蓄圧器を設けることができる。蓄圧器は廃水昇圧用ポンプと反応塔との間および/または反応塔と圧力制御弁との間に設置することができる。なお、精密な圧力制御が不必要な場合は、ガスの非供給下で廃水を処理することもできる。

【0039】本発明に係る方法によって生じるアンモニア態窒素の処理方法としては、例えばストリッピング法、触媒を用いた湿式酸化法等により処理することができる。

【0040】例えば、ストリッピング法を用いる場合には、還元処理水中のアンモニア態窒素を加熱ガス等により気化させた後、触媒を用いて接触気相酸化分解により窒素等に分解することもできるほか、気化させたアンモニア態窒素含有ガスからアンモニアのみを分離回収することもできる。また、その他の当該アンモニア態窒素の処理方法としては、アンモニア態窒素を湿式酸化処理により窒素、水に分解することもできる。なお、これらの方法のうち、いずれの方法を採用するかは設備の設置条件、還元処理水中のアンモニア態窒素濃度等を考慮し適宜決定することができる。

【0041】

【効果】本発明に係る方法は、硝酸態窒素を直接に窒素ガスに転換する方法とくらべ、廃水中の硝酸態窒素除去効率の非常に高いものとなる。また、処理コスト的にも本発明に係る廃水の処理方法の方が安価に実施できることが多く、経済的に優れているものである。

【0042】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例にかかる触媒の調製例と、それらの触媒を用いた実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】（調製例1）硫酸チタニルの硫酸水溶液および硝酸第2鉄を水に溶解させ、この溶液にアンモニア水を加えてpHを9とし、生成した沈澱物をろ過洗浄した。得られたケーキを120℃で一晩乾燥させ、さらに700℃で焼成した。得られた固形物はチタンおよび鉄を含む粉体で、 TiO_2 と Fe_2O_3 との重量比に換算すると、蛍光X線法による分析で TiO_2 と Fe_2O_3 = 10 : 90であった。

【0044】かくして得られた粉体にでんぶんを加え、さらに粉体重量1kgに対し、パラジウムが7gになるように硝酸パラジウム水溶液を加え、よく混合した後、平均粒径5mm、平均長さ6mmのペレット状に成型し、120℃で10時間乾燥後、400℃で3時間焼成し、完成触媒を得た。

【0045】（調製例2）椰子殻活性炭を平均粒径4mm、平均長さ6mmのペレット状成型したものに、パラジウムが0.3重量%になるよう、硝酸パラジウム溶液を含浸した。常温で2日間乾燥後、350℃で2時間焼成し、完成触媒を得た。

【0046】（調製例3）硝酸ジルコニルおよび硝酸第2鉄を水に溶解し、この溶液に炭酸ナトリウム水溶液を加えてpHを9とし、生成した沈澱物をろ過洗浄した。得られたケーキを120℃で一晩乾燥させ、さらに700℃で焼成した。得られた固形物はジルコニウムおよび鉄およびを含む粉体で、 ZrO_2 と Fe_2O_3 との重量比に換算すると、蛍光X線法による分析では ZrO_2 : Fe_2O_3 = 20 : 80であった。

【0047】得られた粉体にでんぶんを加え、よく混合した後、平均粒径5mm、平均長さ6mmのペレット状に成型し、120℃で10時間乾燥後、400℃で4時間焼成した。

【0048】得られたペレットに、白金が2重量%になるよう、硝酸白金溶液を含浸した。120℃で一晩乾燥後、300℃で4時間焼成し、完成触媒を得た。

【0049】（調製例4）貫通孔の相当直径2.5mm、セル肉厚0.5mmおよび開孔率69%のハニカム状のチタニア-ジルコニア（ TiO_2 : ZrO_2 の重量比として50 : 50で、主として複合酸化物からなるもの）に、ニッケルが3重量%になるよう、硝酸ニッケル溶液を含浸した。120℃で10時間乾燥後、400℃

で4時間焼成し、完成触媒を得た。

【0050】（調製例5）平均粒径5mm、平均長さ6mmのペレット状のジルコニアに、銀が2重量%になるよう、硝酸銀溶液を含浸した。120℃で10時間乾燥後、300℃で4時間焼成し、完成触媒を得た。

【0051】（調製例6）破碎された石炭系活性炭に、金が3重量%になるよう、塩化金酸溶液を含浸した。常温で2日間乾燥後、還元雰囲気にて300℃で2時間焼成し、完成触媒を得た。

10 【0052】（調製例7）繊維状活性炭に、ロジウムが0.1重量%になるよう、硝酸ロジウム溶液を含浸した。常温で2日間乾燥後、還元雰囲気にて400℃で2時間焼成し、完成触媒を得た。

【0053】（調製例8）平均粒径5mm、平均長さ6mmのチタニアのペレットに、イリジウムが5重量%になるよう、硝酸イリジウム水溶液を含浸した。120℃で一晩乾燥後、400℃で3時間焼成し、完成触媒を得た。

20 【0054】（実施例1～8）図1に示す湿式還元処理装置により、硝酸態窒素として表1に示す濃度の硝酸アンモニウムを含む廃水を以下のような方法で処理した。廃水タンク1中で、還元物質としてメタノールを、表1に示す規定比になるように該廃水に添加した。還元物質添加後の廃水を廃水昇圧用定量ポンプ2を用いて昇圧し、表1に示す液空間速度（触媒容積基準）で装置内に供給した。該廃水を熱交換器3で予熱後、表1に示す触媒0.5リットルを内蔵した反応塔4へ導入した。反応塔中の該廃水をヒーター4によりさらに加熱し、表1に示す温度に保ち、反応塔を通過した処理水を熱交換器3により冷却した。系内の圧力は圧力コントローラ（PC）により検出し、圧力制御弁5を作動させて表1に示す圧力を保持するように操作した。なお、系内の圧力安定化のために蓄圧器7を図に示す位置に設置しておいた。

【0055】得られた処理水の硝酸態窒素（ NO_3-N ）、アンモニア態窒素（ NH_4-N ）および全窒素の濃度を求め、硝酸態窒素除去率、窒素ガスへの選択率およびアンモニア態窒素への選択率を求めた。なお、窒素ガスへの選択率は次の計算により求めることができるものとした。なお得られた結果は表2に示す。

【0056】窒素ガスへの選択率 = $1 - \left[\frac{\text{（処理水全窒素濃度）} - \text{（処理水硝酸態窒素濃度）}}{\text{（原水硝酸態窒素濃度）} - \text{（処理水硝酸態窒素濃度）}} \right]$

（比較例1）触媒を用いなかった以外は、実施例1と同様の条件で処理を行なった。得られた結果を表2に、実施例における結果とあわせて示す。

（比較例2）還元物質を添加しなかった以外は実施例1と同様の条件で処理を行なった。得られた結果を表2に、実施例における結果とあわせて示す。

50 【0057】

【表1】

テスト条件

実施例	触媒 調製例	LHSV (hr ⁻¹)	NO _x -N 濃度 (mg/L)	規定比	温度 (℃)	圧力 (kg/ cm ² G)
1	1	1	8,000	1.0	285	80
2	2	2	10,000	1.05	270	75
3	3	4	20,000	1.2	260	70
4	4	0.5	100	4.0	200	30
5	5	0.5	500	3.0	230	50
6	6	1	200	2.0	250	65
7	7	1	40,000	0.9	285	80
8	8	1	8,000	0.6	285	80
比較例1	—	1	8,000	1.0	285	80
比較例2	1	1	8,000	0	285	80

【0058】

【表2】

テスト結果

実施例	NO ₃ -N 除去率 (%)	N ₂ 選択率 (%)	NH ₄ -N 選択率 (%)
1	99.7	21	78
2	99.1	15	84
3	98.1	30	69
4	80	10	90
5	74	11	88
6	75	12	87
7	82	24	75
8	77	100	-
比較例 1	3	100	-
比較例 2	19	100	-

【0059】（実施例9）硝酸態窒素濃度が100mg／リットルである硝酸ナトリウムを含む廃水を、触媒調製例1で調製された触媒を用い、還元剤としてホルムア＊

＊ルデヒドを規定比0.8になる量で廃水に添加し、処理温度160℃、処理圧力9kg／cm²G、LHSV 0.5hr⁻¹で処理した以外は実施例1と同様に処理を行なった。得られた処理水のNO₃-N除去率は79%、N₂選択率は8%、NH₄-N選択率は91%であった。

【0060】（実施例10）硝酸態窒素濃度が20.000mg／リットルである硝酸ナトリウムを含む廃水を、触媒調製例1で調製された触媒を用い、還元剤としてメタノールを規定比1.5になる量で廃水に添加し、
10 処理温度280℃、処理圧力80kg／cm²G、LHSV 1hr⁻¹で処理した以外は実施例1と同様に処理を行なった。得られた処理水のNO₃-N除去率は99.8%、N₂選択率は7%、NH₄-N選択率は92%であった。

【0061】
【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明で見出だした固体触媒を用いることにより、硝酸態窒素の還元によるアンモニア態窒素の生成が促進される。該固体触媒を用い、
20 本発明による方法で硝酸態窒素含有廃水を処理することにより、従来技術に比べ安価、効率的、安定的かつ操作容易に廃水を処理することができる。

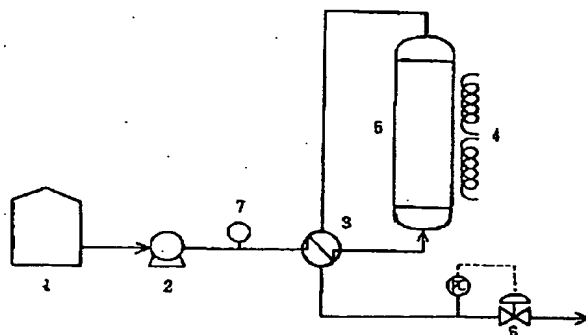
【図面の簡単な説明】

図1は、本発明に係る処理装置の実施態様の一つである。

【符号の説明】

1. 廃水タンク
2. 廃水昇圧用定量ポンプ
3. 熱交換器
4. ヒーター
5. 反応塔
6. 圧力制御弁
7. 蓄圧器

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. [°]	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
B 0 1 J	23/52		B 0 1 J	23/52	M
	23/755			23/89	M
	23/89		C 0 2 F	1/58	C D K P
C 0 2 F	1/58	C D K	B 0 1 J	23/74	3 2 1 M

(72)発明者 三井 紀一郎
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内